

785 nm 激光诱导银纳米三角片聚集 表面增强拉曼散射效应

薛彬^{1,2}, 孔祥贵^{1*}, 王丹^{1,2}, 夏露^{1,2}, 李晓坤¹,
于沂¹, 孙雅娟¹, 吴飞^{1,2}, 赵慧颖^{3*}

(1. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 发光学及应用国家重点实验室, 吉林 长春 130033;
2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 吉林大学 第一医院, 吉林 长春 130021)

摘要:为实现表面增强拉曼散射(SERS)光谱的强信号快速检测分析,报道了通过785 nm激光诱导银纳米三角片(Ag-NPRs)聚集的方法。采用配体辅助化学还原法制备了AgNPRs,其边长约为80 nm,表面等离子体吸收峰出现在约774 nm处,对785 nm光产生有效吸收。在785 nm光辐照下,AgNPRs逐渐聚集,对巯基苯甲酸的SERS信号逐渐增强,其源于AgNPRs吸收的光转化为热而引起的AgNPRs聚集。其增强因子高达 10^9 。为快速获得强SERS信号,激发光功率需大于250 mW。

关键词:表面增强拉曼光谱;银纳米三角片;聚集;785 nm激光

中图分类号:O433.4; O485 文献标识码:A doi:10.3788/CO.20140701.0118

SERS effect of aggregation of silver nanoprisms induced by 785 nm laser

XUE Bin^{1,2}, KONG Xiang-gui^{1*}, WANG Dan^{1,2}, XIA Lu^{1,2},
LI Xiao-kun¹, YU Yi¹, SUN Ya-juan¹, WU Fei^{1,2}, ZHAO Hui-ying^{3*}

(1. *State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;*

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Gerontology Department of First Bethune Hospital, University of Jilin, Changchun 130021, China)

** Corresponding author, E-mail: xgkong14@ciomp.ac.cn; zhaohuiying163@163.com*

Abstract: Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) is an ultrasensitive vibrational spectroscopic technique to detect molecules. At present, adding salts is a main way to induce nanoparticles aggregation to get giant enhancement. However, this method needs more procedures and salts may etch nanoparticles. Here an effective and simple method is reported to enhance SERS effect by the aggregation of silver nanoprisms (Ag-NPRs) induced by 785 nm laser. Silver nanoprisms were prepared by ligand-assisted chemical reductions

收稿日期:2013-11-12;修订日期:2013-12-13

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 61071048, No. 11374297, No. 51372096)

method. AgNO_3 were reduced by NaBH_4 in the presence of trisodium citrate, poly(vinylpyrrolidone) and H_2O_2 . The edge of silver nanoprisms is about 80 nm. Surface plasmon band of silver nanoprisms is around 774 nm which could effectively absorb 785 nm laser. When laser irradiating silver nanoprisms during the detection of Raman spectra, these nanoprisms gradually aggregated and SERS spectra of analytes (4-mercaptobenzoic acid, 4-MBA) were gradually enhanced. And enhancement factor of Raman spectra $\sim 10^9$ is obtained by this method. Due to the huge magnitude of SERS in the near infrared region (excitation wavelength 785 nm), this technique has the potential in the field of biochemical tests.

Key words: SERS; silver nanoprisms; aggregation; 785 nm laser

1 引言

随着光学仪器及纳米技术的不断发展,拉曼检测已成为分子生物学、新药研究及医学分析检验研究领域的重要手段。近年来,新兴的等离子体光学技术在检测^[1],光电子学^[2-3],特别是 SERS^[4-7]等领域具有广泛的应用。就 SERS 效应的增强机制而言,目前主要有两种机制^[6]对 SERS 有贡献:(1)电磁增强机制;(2)化学增强机制。前者主要涉及等离子共振和等离子体耦合。等离子体耦合即是所谓的“热点”效应,通常来源于纳米粒子聚集的间隙处,可导致局域电场增强,这些“热点”的电场增强可达 $10^{12} \sim 10^{14}$ 。这种电场增强方式,可使 SERS 信号更强,甚至可以实现单分子的检测^[4-5]。因此,实现水溶液中纳米粒子聚集是一种有效获得 SERS 信号的方式。目前引起纳米粒子聚集的主要方式是加入各种无机盐^[8],然而,该方式的步骤较复杂,并可能刻蚀纳米粒子^[9]。

由于 785 nm 激发光波长位于生物光谱窗口的近红外区,背景荧光小,因此,785 nm 共振激发的 SERS 光谱在癌症等重大疾病标记物的分析检测^[10]等生化领域具有重要的科学研究意义和应用前景。本文首次通过 785 nm 激光辐照的方式实现了 AgNPRs 的聚集。首先合成了在激发波长处共振的 AgNPRs,在共振激发下的 AgNPRs 可以更有效地吸收激发光能量,从而获得更高的表面等离子体强度。在此基础上,研究了在辐照过程中拉曼信号的变化,并对这种聚集导致的 SERS 增强能力进行了评估。

2 实验

2.1 材料制备

采用配体辅助还原方法^[11]制备 AgNPRs,制备过程如下:在 24.75 mL 的水溶液中混合加入硝酸银(0.05 mol/L, 50 μL)、柠檬酸钠(75 mmol/L, 0.5 mL)、聚乙烯基吡咯烷酮(PVP, $M_w \approx 30\,000$ g/mol, 1.75 mmol/L, 1 mL)和双氧水(30% (质量分数), 60 μL),并在室温下剧烈搅拌。随后迅速加入硼氢化钠(100 mmol/L, 250 μL),溶液在约 30 min 后变成蓝色,表明 AgNPRs 已合成。反应完毕,连续两次离心(10 000 r/min, 15 min)去除多余的表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP),离心沉淀的样品稀释到 2 mL。拉曼测试时,取 180 μL 的 AgNPRs 溶液和 20 μL 对巯基苯甲酸(4-MBA)混合 30 min,之后进行 SERS 分析检测。

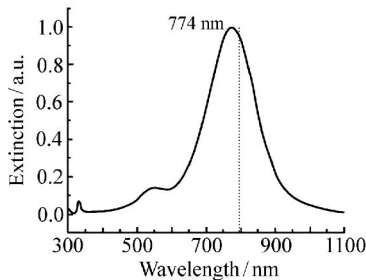
2.2 实验仪器

采用海洋光学 QE 65 Pro 光谱仪(配备 785 nm 的光纤激光器,输出功率在 0 ~ 400 mW 内可调)进行 SERS 光谱检测;采用 Shimadzu 公司 UV-3101PC 紫外-可见-近红外扫描分光光度计上测试样品的消光光谱;采用 Hitachi S-4800 场发射扫描电镜获取滴在硅片上样品的扫描电镜(SEM)图像。

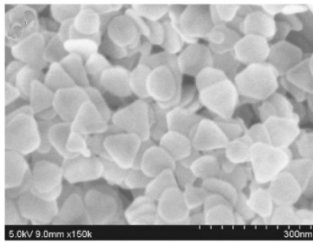
3 结果与讨论

采用配体辅助还原方法合成的 AgNPRs,其表面等离子体共振峰在 774 nm 处,如图 1(a)所示。AgNPRs 在近红外处的强烈吸收归因于其面

内偶极共振效应^[12]。由图1(b)可见,大部分粒子为三角片形状,三角形在尖端有一定的截断,边长约为80 nm。由于其峰位位于774 nm处,意味着三角片可以被激发光(785 nm)有效激发,产生的表面等离子体共振可以增强等离子电场强度,产生更强的SERS效应。在300 mW激光功率激发下进行拉曼分析测试,观察到了SERS光谱增强随辐照时间发生变化的现象,如图2所示。



(a) AgNPRs的消光光谱
(a) Extinction spectra of AgNPRs



(b) AgNPRs的SEM图
(b) SEM image of AgNPRs

图1 AgNPRs的消光光谱和SEM图

Fig. 1 Extinction spectra and SEM image of AgNPRs

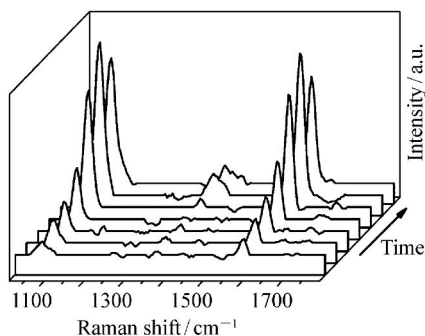


图2 785 nm激光辐照AgNPRs随时间变化的SERS光谱

Fig. 2 SERS spectra of AgNPRs irradiated by 785 nm laser with irradiated time variation

在4-MBA分子的SERS分析检测中,观察到

了SERS信号强度随着785 nm激光辐照时间的延长而发生变化的现象(如图2)。在初始照射的2 min内,SERS信号强度没有变化。尽管AgNPRs对4-MBA的SERS信号已有增强(此时4-MBA的浓度仅为0.1 μmol/L,积分时间为1 s),但SERS信号的强度仍不明显。随着激光照射时间的增加,SERS信号强度逐渐增强,随后SERS信号强度略有下降。同时观察到AgNPRs溶液在辐照之后变得浑浊,在溶液表面呈现了某种程度的AgNPRs聚集。通过扫描电镜观察滴加在硅片上的纳米粒子。SEM分析结果证实,AgNPRs在辐照过程中发生了聚集,如图3所示。

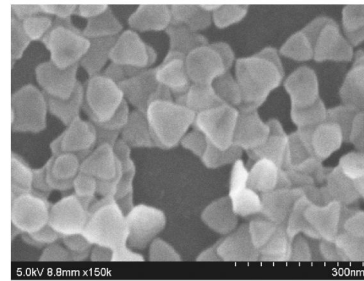


图3 785 nm激光辐照3 min后AgNPRs的SEM图
Fig. 3 SEM image of AgNPRs after irradiation of 785 nm laser for 3 min

众所周知,当光照射贵金属纳米粒子时,粒子中的电子会产生谐振,这种谐振将会产生热。因此,电子的振荡将辐照的光能转为热能。由于这种光热转换效应,贵金属纳米粒子也被用于癌症的热疗研究^[13]。这种光热转换效率在激发波长与纳米粒子等离子体吸收峰重合时最佳。本研究中AgNPRs等离子体吸收峰(774 nm)和激发波长785 nm有很好的交叠,这样可以有效地把光能转化为热能。而局域的热能可以引起AgNPRs剧烈运动,互相激烈碰撞,从而导致AgNPRs的聚集,而这种聚集形成的“热点”,导致了局域等离子体电场增强,从而引起了SERS信号的高倍增强。而这种光致AgNPRs聚集增强SERS的现象目前尚未见报道。原因可能在于大多数研究小组使用的材料为球形银纳米粒子,其吸收峰在400 nm左右,很难与激发光源共振,难于发生这种共振光致AgNPRs聚集现象。另外,大多数SERS测试激发功率在100 mW以下,这种情况下,共振热效应,

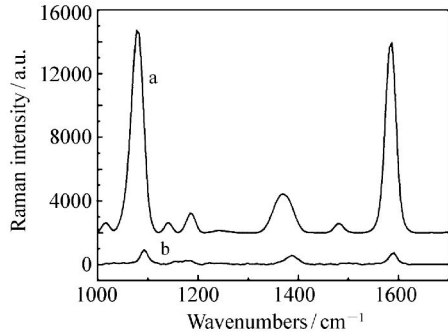


图4 785 nm 激光激发下 AgNPRs 的 SERS 光谱(激发功率 250 mW) (a) AgNPRs 增强 0.5 $\mu\text{mol/L}$ 4-MBA 的 SERS 光谱(积分时间 0.1 s); (b) 500 mmol/L 4-MBA 的拉曼光谱(积分时间 1 s)

Fig. 4 SERS spectra induced by AgNPRs of (a) 4-MBA at 0.5 $\mu\text{mol/L}$, acquisition times is 0.1 s, (b) 4-MBA at 500 mmol/L, acquisition times is 1 s. Both were performed at 250 mW

尤其是非共振光致热效应不明显,因此,也就很难观察到 AgNPRs 的聚集。

对由激光诱导的 AgNPRs 聚集产生的 SERS 信号进行评估。根据式(1)^[14]:

$$EF = \frac{I_{\text{SERS}}/N_{\text{SERS}}}{I_{\text{Raman}}/N_{\text{Raman}}}, \quad (1)$$

式中, EF 代表增强因子, I_{SERS} 和 I_{Raman} 分别对应于 SERS 条件下的强度和正常条件下拉曼信号强度。 N_{SERS} 和 N_{Raman} 对应 SERS 条件下和正常条件下被测试分析物的浓度。由此可以估算出 SERS 信号强度增强了约 10^9 倍。为了进一步验证信号增强因子,假设纳米粒子为球形,球形纳米粒子半径为 a , z 方向为入射光方向,波长为 λ 。当 $a/\lambda < 0.1$ 时,采用静电场近似,即球形纳米粒子周围的入射光是相同的。此时求解麦克斯韦方程组求出出射电场为¹⁵:

$$E_{\text{out}}(x, y, z) = E_0 \hat{z} - \alpha E_0 \left[\frac{\hat{z}}{r^3} - \frac{3z}{r^5} (x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z}) \right]. \quad (2)$$

定义金属极化率为:

$$\alpha = ga^3, \quad (3)$$

$$g = \frac{\varepsilon_{\text{in}} - \varepsilon_{\text{out}}}{\varepsilon_{\text{in}} + 2\varepsilon_{\text{out}}}, \quad (4)$$

式中, ε_{in} 和 ε_{out} 分别对应金属内部和外部环境电

解质函数。

而散射光场强度对应用电场强度的平方,可得:

$$|E_{\text{out}}|^2 = e_0^2 [|1 - g|^2 + 3\cos^2\theta(2\text{Re}(g) + |g|^2)], \quad (5)$$

由于 $g \gg 1$, 考虑在 0° 或 180° 方向近似,并对时间求平均可得:

$$|\bar{E}_{\text{out}}|^2 = 2E_0^2 |g|^2, \quad (6)$$

作为入射光电场被放大一次,散射时又被放大一次,重新定义增强因子:

$$EF = \frac{|E_{\text{out}}|^2 |E'_{\text{out}}|^2}{E_0^4} = 4 |g|^2 |g'|^2, \quad (7)$$

考虑 g 和 g' 之间差距很小,可得增强因子为:

$$EF \propto |g|^4, \quad (8)$$

通常在等离子体共振的情况下,电场增强在 $10 \sim 100$ 倍之间,因此信号增强因子 EF 在 $10^4 \sim 10^8$ 之间。而根据式(1)得出的增强因子为 10^9 , 比局域共振电场最大增强的情况还要高。实际上,在等离子体共振的情况下,由于粒子取向不同,平均之后增强因子一般是 10^6 。因此,拉曼信号的增强不仅仅来自等离子体共振。考虑到电磁场增强的另一种方式,电场增强必定包含等离子体场之间的耦合,即纳米粒子聚集导致的“热点”增强。“热点”增强可以极大增强拉曼信号,甚至可以达到检测单分子的水平^[4-5]。由理论推算可知,拉曼信号的大幅增强必定来自粒子聚集导致的热点,否则无法达到如此大的场增强。这和我们实验上观察到的结果一致。另外,在实验检测中发现,通过提高激发功率可导致粒子聚集。由于制备的 AgNPRs 几乎可以完全吸收入射光,在激光焦点处,吸收的入射光将把能量转化为热,瞬间产生的热量将引起粒子剧烈运动,从而导致粒子聚集。

尽管激光诱导的 AgNPRs 聚集方式可以有效增强 SER 信号,值得注意的是,激发功率不能太低。当激发功率是 300 mW 时,约 2 min 后粒子开始聚集,而当激发功率是 250 mW,诱导聚集的孵化时间达到 10 min。考虑到检测的时间耗费因素,建议激发功率应不小于 250 mW,以便快速获

得高强度 SERS 信号。

4 结 论

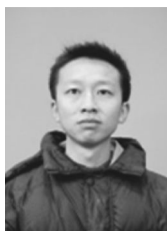
首次采用 785 nm 激光诱导 AgNPRs 聚集从而实现 SERS 的方法。由于 AgNPRs 吸收峰和激

发波长有效交叠,产生的热量促使 AgNPRs 剧烈运动从而诱导 AgNPRs 聚集。这种聚集方式相对于加无机盐聚集的方式,更加简便快捷。此外,由于其激发波长在近红外区域,不会产生背景荧光,表明其在生物医学分析检测领域中有潜在的应用。

参考文献:

- [1] 王二伟,鱼卫星,王成,等.用表面等离子体共振传感器检测纳米间距[J].中国光学,2013,6(2):259-266.
WANG E W, YU W X, WANG CH, *et al.*. Nanogap measurement by using surface plasmon resonance sensor[J]. *Chinese Optics*, 2013, 6(2):259-266. (in Chinese)
- [2] SU Y H, KE Y F, CAI S L, *et al.*. Surface plasmon resonance of layer-by-layer gold nanoparticles induced photoelectric current in environmentally-friendly plasmon-sensitized solar cell[J]. *Light:Sci. Appl.*, 2012, 1(6):e14.
- [3] 陈泳屹,佟存柱,秦莉,等.表面等离子体激元纳米激光器技术及应用研究进展[J].中国光学,2012,5(5):453-463.
CHEN Y YI, TONG C ZH, QIN L, *et al.*. Progress in surface plasmon polariton nano-laser technologies and applications [J]. *Chinese Optics*, 2012, 5(5):453-463. (in Chinese)
- [4] HUGHES M D, XU Y J, JENKINS P, *et al.*. Tunable gold catalysts for selective hydrocarbon oxidation under mild conditions[J]. *Nature*, 2005, 437(7062):1132-1135.
- [5] KNEIPP K, WANG Y, KNEIPP H, *et al.*. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS) [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 78(9):1667-1670.
- [6] NIE S, EMORY S R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering[J]. *Science*, 1997, 275(5303):1102-1106.
- [7] WANG Y, YAN B, CHEN L. SERS tags: novel optical nanoprobes for bioanalysis[J]. *Chem. Rev.*, 2012, 113(3):1391-1428.
- [8] SUN M, ZHANG Z, WANG P, *et al.*. Remotely excited Raman optical activity using chiral plasmon propagation in Ag nanowires[J]. *Light:Sci. Appl.*, 2013, 2(11):e112.
- [9] CAMDEN J P, DIERINGER J A, WANG Y, *et al.*. Probing the structure of single-molecule surface-enhanced Raman scattering hot spots[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(38):12616-12617.
- [10] TANG B, XU S, AN J, *et al.*. Kinetic effects of halide ions on the morphological evolution of silver nanoplates[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, 11(44):10286-10292.
- [11] 周明辉,廖春艳,任兆玉,等.表面增强拉曼光谱生物成像技术及其应用[J].中国光学,2013,6(5):633-642.
ZHOU M H, LIAO CH Y, REN ZH Y, *et al.*. Bioimaging technologies based on surface-enhanced Raman spectroscopy and their applications[J]. *Chinese Optics*, 2013, 6(5):633-642. (in Chinese)
- [12] ZHANG Q, LI N, GOEBL J, *et al.*. A systematic study of the synthesis of silver nanoplates: is citrate a "magic" reagent? [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133(46):18931-18939.
- [13] KELLY K L, CORONADO E, ZHAO L L, *et al.*. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment[J]. *J. Phys. Chem. B.*, 2003, 107(3):668-677.
- [14] EL-SAYED I H, HUANG X, EL-SAYED M A. Selective laser photo-thermal therapy of epithelial carcinoma using anti-EGFR antibody conjugated gold nanoparticles[J]. *Cancer Lett.*, 2006, 239(1):129-135.
- [15] LIN X M, CUI Y, XU Y H, *et al.*. Surface-enhanced Raman spectroscopy: substrate-related issues[J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2009, 394(7):1729-1745.
- [16] STILES P L, DIERINGER J A, SHAH N C, *et al.*. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy [J]. *Annu. Rev. Anal. Chem.*, 2008, 1:601-626.

作者简介:



薛彬(1987—),男,吉林华甸人,博士研究生,2010年于华中科技大学获得学士学位,主要从事发光纳米材料在生物医学中的应用研究。E-mail: xuebin2021@163.com



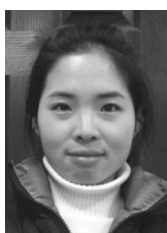
于沂(1977—),女,吉林长春人,博士,副研究员,1994年、2002年于吉林大学分别获得学士、博士学位,主要从事发光纳米材料在生物医学中的应用研究。E-mail: tianshuyu2001@yahoo.com.cn



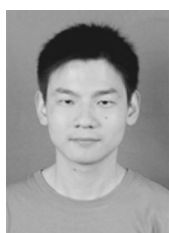
孔祥贵(1955—),男,山东曲阜人,博士,研究员,博士生导师,1980年于中国科学技术大学获得学士学位,1991年、1998年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所分别获得硕士、博士学位,主要从事发光纳米材料在生物医学中的应用研究。E-mail: xgkong14@ciomp.ac.cn



孙雅娟(1980—),女,黑龙江绥化人,博士,副研究员,2000年、2005年于吉林大学分别获得学士、博士学位,主要从事发光纳米材料在生物医学中的应用研究。E-mail: syj1543@yahoo.com.cn



王丹(1986—),女,吉林松原人,博士研究生,2010年于吉林师范大学获得学士学位,主要从事发光纳米材料在生物医学中的应用研究。E-mail: wangdan66322@163.com



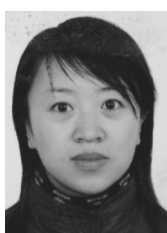
吴飞(1988—),男,湖北荆州人,博士研究生,2010年于华中科技大学获得学士学位,主要从事发光纳米材料在生物医学中的应用研究。E-mail: 314178434@qq.com



夏露(1986—),女,吉林长春人,博士研究生,2009年于吉林大学获得学士学位,主要从事发光纳米材料在生物医学中的应用研究。E-mail: xialu19860505@sina.com



赵慧颖(1961—),女,吉林长春人,博士,教授,硕士研究生导师,1985年于原白求恩医科大学获学士学位,1990年于原白求恩医科大学获得硕士学位,2000年于日本九州大学获得博士学位,主要从事动脉粥样硬化、冠心病发病机制及纳米指纹生物标识方法的研究。E-mail: zhaohuiying163@163.com



李晓坤(1977—),女,黑龙江黑河人,博士,博士后,2000年于东北师范大学获得学士学位,2011年于中国科学院长春应用化学研究所获得博士学位,主要从事发光纳米材料在生物医学中的应用研究。E-mail: yezi020508@yahoo.com.cn